

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

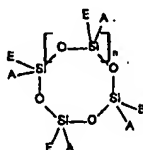


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

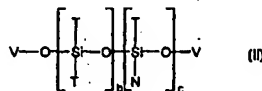
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A61K 6/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38619 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10319 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 60 364.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, D-82205 Gilching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Hauptstrasse 36a, D-82229 Seefeld (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Frieding (DE). BISSINGER, Peter [DE/DE]; Liftenweg 1, D-82297 Steindorf (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30, D-86911 Dießen-Obermühlhausen (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: POLYMERISABLE MATERIALS WHICH ARE BASED ON HARDENABLE SILOXANE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON ZUR AUSHÄRTUNG BEFÄHIGTEN SILOXAN-VERBINDUNGEN



(I)



(II)

(57) Abstract

The invention relates to novel cyclic siloxane compounds of general formula (I), wherein $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$, preferably $1, 2, 3, 4, 5$ and $A = H$ or C_1-C_{15} -alk(en)yl, C_3-C_{15} -cycloalk(en)yl, C_6-C_{12} -aryl, C_8-C_{18} -alkaryl and one or more C-atoms in each of the above radicals can be replaced by O, C=O, O(C=O); SiR_2 and/or NR, R being an aliphatic radical with 1 to 7 C-atoms in which one or more C-atoms can be replaced by O, C=O and/or O(C=O); $B = E$ or a linear, branched or polycyclic hydrocarbon radical containing aliphatic or aromatic groups, which bonds together 2 to 10 of the cyclosiloxane radicals defined above excluding B, and which contains 2 to 50 C-atoms and additionally, 0 to 30 other atoms from the following group: O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I and to which 1 to 9, preferably 1 to 4 of the cyclosiloxane radicals defined above, excluding B are attached accordingly; $E = A$ or a polymerisable group $G-Q-L$, up to 50 % or less on average of the groups E corresponding to representatives of A; $G = C_1-C_{10}$ -alk(en)ylene; $Q = O, N-A$ or a di- or multiple radical linear, branched or cyclic alcohol, amine or aminoalcohol radical with 2 to 10 C-atoms; $L =$ an organic radical containing a C=C double bond with 2 to 10 C-atoms; and on the condition that no anellated siloxane ring systems can appear in (I). The invention also relates to dental materials containing the compounds of formula (I) and/or compounds of formula (II), wherein T = independently of each other, H or C_1-C_{10} -alk(en)yl, C_3-C_{10} -cycloalk(en)yl, C_6-C_{12} -aryl or C_8-C_{18} -alkaryl; N = a polymerisable group $R^1-R^2-R^3$; $b = 0$ to 500 and the proportion of b can account for at most 50 % of the repeat units $(b+c)$; $c = 1$ to 1000; $R^1 = C_1-C_{10}$ -alk(en)ylene; $R^2 = O, N-T$ or a di- or multiple radical linear, branched or cyclic alcohol, amine or aminoalcohol radical with 2 to 10 C-atoms; $R^3 =$ an organic radical with 3 to 10 C-atoms, containing a C=C double bond and $V = SiMe_2T, SiEt_2T, SiMePhT, SiPh_2T$.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue cyclische Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ bevorzugt $1, 2, 3, 4, 5$; $A = H$ oder C_1-C_{15} -Alk(en)yl, C_3-C_{15} -Cycloalk(en)yl, C_6-C_{12} -Aryl, C_8-C_{18} -Alkaryl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können; $B = E$ oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I enthält, und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen; $E = A$ oder eine polymerisierbare Gruppe $G-Q-L$, wobei durchschnittlich bis zu 50 % oder weniger der Gruppen E Vertretern von A entsprechen; $G = C_1-C_{10}$ -Alk(en)yl; $Q = O, N-A$ oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; $L =$ ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; und mit der Maßgabe, daß in (I) keine annelierten Siloxanringsysteme vorkommen können, sowie Dentalmassen, die die Verbindungen der Formel (I) und/oder Verbindungen der Formel (II) enthalten, worin bedeuten: $T =$ unabhängig voneinander H oder C_1-C_{10} -Alk(en)yl, C_3-C_{10} -Cycloalk(en)yl, C_6-C_{12} -Aryl oder C_8-C_{18} -Alkaryl; $N =$ eine polymerisierbare Gruppe $R^1-R^2-R^3$; $b = 0$ bis 500, wobei der Anteil b höchstens 50 % der Wiederholungseinheiten $(b+c)$ betragen darf; $c = 1$ bis 1000; $R^1 = C_1-C_{10}$ -Alk(en)yl; $R^2 = O, N-T$ oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; $R^3 =$ ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen; $V = SiMe_2T, SiEt_2T, SiMePhT, SiPh_2T$.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polymerisierbare Massen auf der Basis von zur Aushärtung befähigten
Siloxanverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Massen für zahnärztliche und zahntechnische Anwendungen auf der Basis von zur Aushärtung befähigten Siloxanverbindungen.

- 5 In polymerisierbaren Dentalmassen werden bislang vorwiegend ethylenisch ungesättigte Monomere, bevorzugt Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet.

Besonders häufig wird dabei das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-propyliden (Bis-GMA) [US-A-3 066 112] eingesetzt. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520].

10 All diesen Zusammensetzung gemeinsam ist der bei der Polymerisation auftretende nachteilige Polymerisationsschrumpf. Dieser kann beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial zur Bildung von Verfärbungen am Kavitätenrand des Zahnes oder sogar zur Entstehung von Randspalten mit anschließendem Sekundärkariesrisiko führen.

15 In der Vergangenheit hat man deshalb versucht, den Polymerisationsschrumpf der Dentalmassen durch einen möglichst hohen Anteil an anorganischen Füllkörpern zu vermindern. Dies führt aber in aller Regel zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität solcher Massen mit Handlingsnachteilen für den Anwender, der dann zur Verarbeitung dieser Materialien gegebenenfalls zu Hilfsmitteln wie z.B. Ultraschall greifen muss [EP-0 480 472].

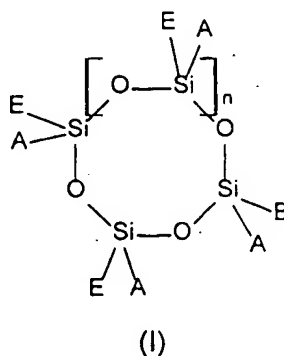
25 Üblicherweise verwendete Dentalmonomere beinhalten meist eine oder maximal zwei polymerisierbare Gruppen. Eine höhere Funktionalität an radikalisch vernetzenden Gruppen pro Molekül führt in der Regel zu sehr hochviskosen Substanzen, die sich nur schwer mit Füllstoffen vermengen lassen und zu sehr spröden Materialien im ausgehärteten Zustand führen.

30 Niedrig funktionalisierte Monomere haben jedoch den Nachteil, daß sie wenige Verknüpfungspunkte zur Vernetzung anbieten und deshalb bei nicht vollständiger Polymerisation aller Monomere (welche praktisch nie zu 100% erreicht wird) auch nach der Aushärtungsreaktion noch als Monomere vorliegen. Diese sog. Restmonomere können über einen längeren Zeitraum hinweg aus dem

Dentalmaterial herausgelöst werden und zu unerwünschten Nebenwirkungen im Organismus führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Monomere für Dentalmassen bereitzustellen, welche trotz einer hohen Dichte an zur Polymerisation befähigten Gruppen eine niedrige Viskosität aufweisen, eine hohe Füllstoffaufnahme ermöglichen und zu Massen mit geringem Polymerisationsschrumpf führen.

Gelöst wurde die Aufgabe durch die Bereitstellung von neuen Monomeren der folgenden allgemeinen Formel (I):



15 worin bedeuten:

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5;

A = H oder C_1-C_{15} -Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, C_3-C_{15} -Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, C_6-C_{12} -Aryl, bevorzugt Phenyl, Toly, Xylyl, C_6-C_{18} -Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR_2 und / oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und / oder O(C=O) ersetzt sein können;

25 B = E oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30,

bevorzugt 0 bis 20 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I
enthält und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben
definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen; besonders bevorzugte
Reste B sind: Di(prop-3-yl)ether, Di(prop-3-yl)sulfid, Di(prop-3-yl)amin,
Di(prop-3-yl)-methyl-amin, Tri(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)harnstoff, Di(prop-
3-yl)carbonat, Ethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat, Diethylenglykoldi(prop-3-
yl)carbonat, Ethylenglykol-di(prop-3-yl)ether, Diethylenglykoldi(prop-3-yl)ether,
1,2-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Butan-
dioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butandioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butendioldi(prop-3-
yl)ether, 1,4-Butindioldi(prop-3-yl)ether, 1,5-Pentandioldi(prop-3-yl)ether, 1,6-
Hexandioldi(prop-3-yl)ether, 1,8-Octandioldi(prop-3-yl)ether, 1,9-Nonan-
dioldi(prop-3-yl)ether, 1,10-Decandioldi(prop-3-yl)ether, 1,12-Dodecan-
dioldi(prop-3-yl)ether, Oxalsäuredi(prop-3-yl)ester, Malonsäuredi(prop-3-
yl)ester, Bernsteinsäuredi(prop-3-yl)ester, Adipinsäuredi(prop-3-yl)ether,
Sebacinsäuredi(prop-3-yl)ether, 1,2-Ethandiyol, 1,4-Pentadienyl, 1,5-
Pentandiyol, 1,5-Hexadienyl, 1,6-Heptadienyl, 1,7-Octadienyl, 1,8-Nonadienyl,
1,9-Decadienyl, 1,11-Dodecadienyl, p-Di(eth-2-yl)benzol, Bis-(4-(prop-3-
yl)oxyphenyl)-sulfon, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-keton, Bis-(4-(prop-3-
yl)oxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-
(prop-3-yl)oxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-perfluorpropan,
2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxy-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 3,3-Bis-(4-(prop-3-
yl)oxyphenyl)-pentan, 4,4-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-heptan, 1,1-Bis-(4-
(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclopentan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclo-
hexan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1,1-Tris-
(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, Bis-((prop-3-yl-ether)oxy)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]
decan;

E = A oder eine polymerisierbare Gruppe G-Q-L, wobei durchschnittlich bis zu
50%, bevorzugt 25% oder weniger der Gruppen E Vertretern von A
entsprechen;

G = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen,
Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

Q = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

L = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Acryl oder Methacryl.

Verbindungen gemäß Formel (I) sind cyclische Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxan-Ringe pro Molekül vorkommen können. Ausdrücklich ausgeschlossen sind jedoch solche Verbindungen, bei denen annelierte Siloxan-Ringsysteme vorliegen.

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geschieht durch geeignete Methoden.

Insbesondere durch Hydrosilylierung lassen sich Si-H-funktionelle Cyclosiloxane mit C-C-ungesättigten organischen Gerüsten verknüpfen (B. Marciniak: Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, 1992). Auf diese Weise lassen sich sowohl die Monomer- als auch die Polymereigenschaften in gewünschter Weise einstellen.

Beispielsweise läßt sich 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan in einem Lösungsmittel, wie Toluol, unter Einfluß von Edelmetallkatalysatoren, wie Speier-Katalysator aber auch Wilkinson-Katalysator, mit vier Mol Allyl-methacrylat zu einem Vertreter von (I) verknüpfen. Anstelle des Cyclotetrasiloxans läßt sich auch ein kommerziell verfügbares SiH-Cyclengemisch (ein Gemisch von $(\text{SiMeHO})_n$ mit n vorzugsweise 4, 5, 6) verwenden. Statt Allylmethacrylat können andere Allylether, -ester oder -amide von (Meth)acryl-funktionellen organischen Molekülen zum Einsatz kommen.

Bei der Umsetzung von polyfunktionellen SiH-Cyclosiloxanen mit ebenfalls mehrfach C-C ungesättigten organischen Gerüsten können durch geeignete Reaktionsführung alle C-C ungesättigten Funktionen des organischen Gerüstes mit jeweils einem Cyclosiloxanring absättigen. Durch davon abweichende Wahl der Stöchiometrie oder Reaktionsführung lassen sich jedoch auch vernetzte Zwischenprodukte herstellen.

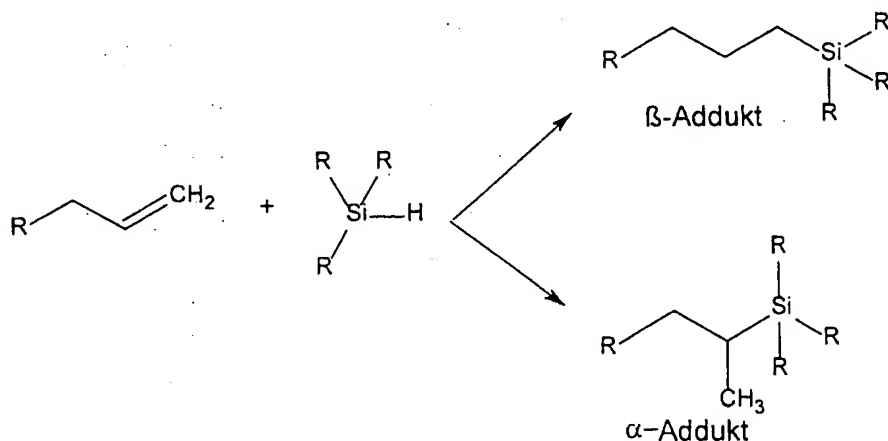
Gemeint sind hier beide Möglichkeiten.

Diese SiH-funktionellen Vorstufen lassen sich beispielsweise mit Allylmethacrylat zu weiteren Vertretern von (I) umsetzen.

5

Die im folgenden aufgezeigten besonders bevorzugten Strukturen werden im Regelfall durch Hydrosilylierung von Allyl- oder Vinyl-Verbindungen mit SiH-haltigen Verbindungen erhalten. Bei einer solchen Hydrosilylierungsreaktion, beispielsweise einer Allyl-Gruppe mit Si-H entstehen in wechselndem Umfange n-Propylen- (β -Addukt) und Methylethylen-Brücken (α -Addukt), je nachdem ob die Si-H-Funktion gegen oder nach der Markovnikov-Regel addiert wird. Die unten aufgeführten besonders bevorzugten Strukturen zeigen im Formelbild nur die n-Propylen (β -Addukt)-Addukte. Gemeint sind jedoch sämtliche möglichen Gemische aus α - und β -Addukt, die bei der Umsetzung immer im Gemisch anfallen (siehe folgendes Schema).

15

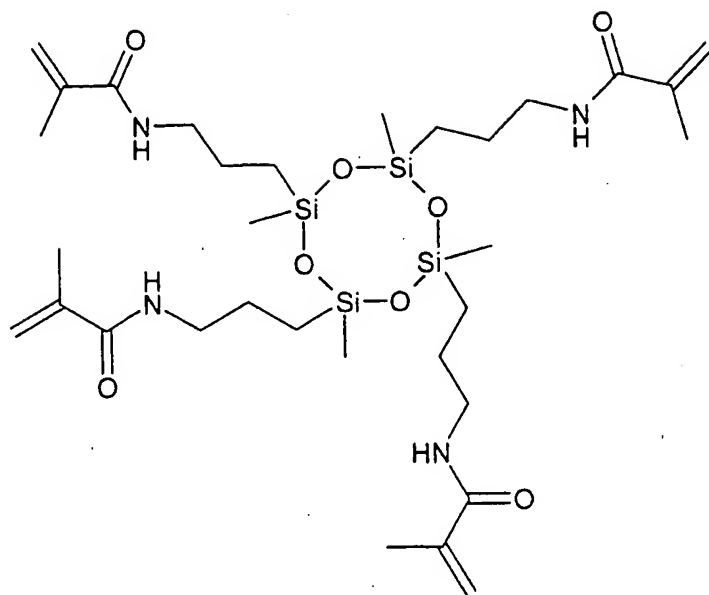


Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Verbindungen trotz ihrer hohen Dichte an Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen eine sehr geringe Viskosität aufweisen und sich in hervorragender Weise für den Einsatz in Dentalmassen eignen.

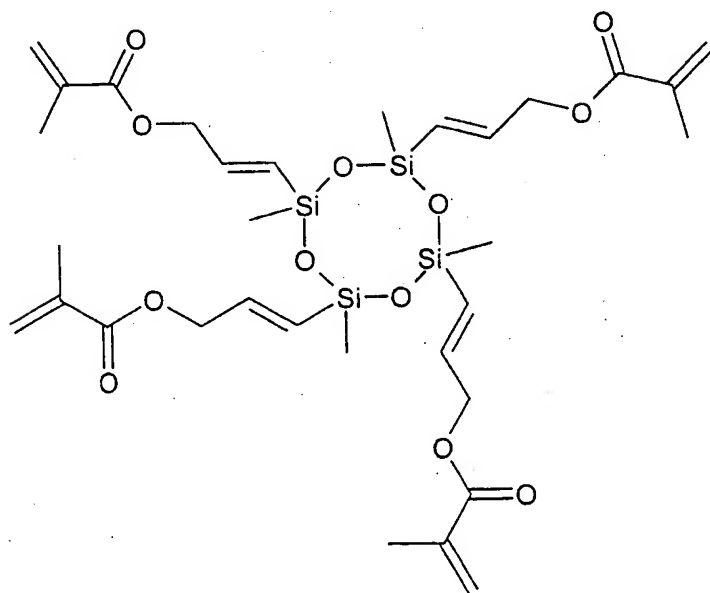
20

Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind:

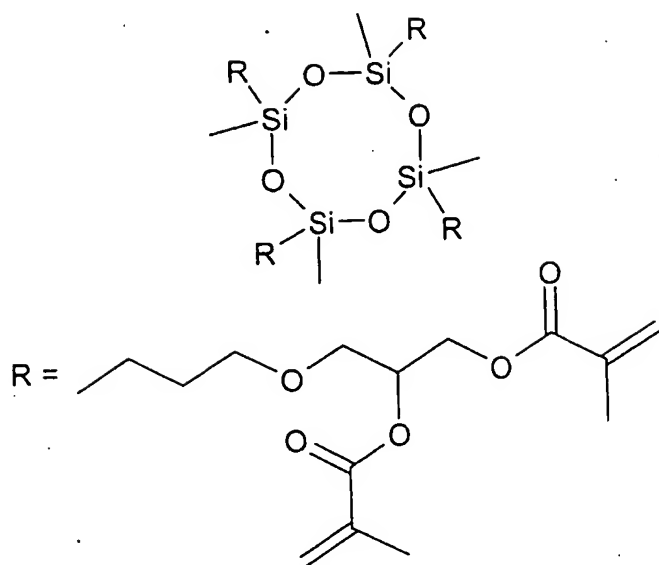
25



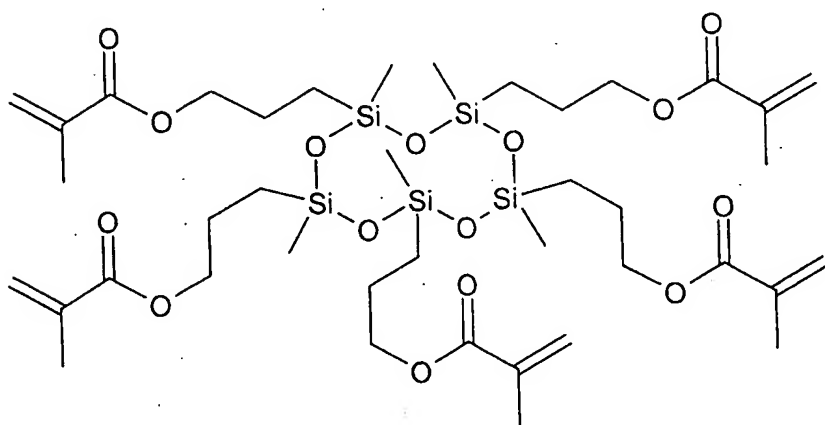
$n = 1$, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



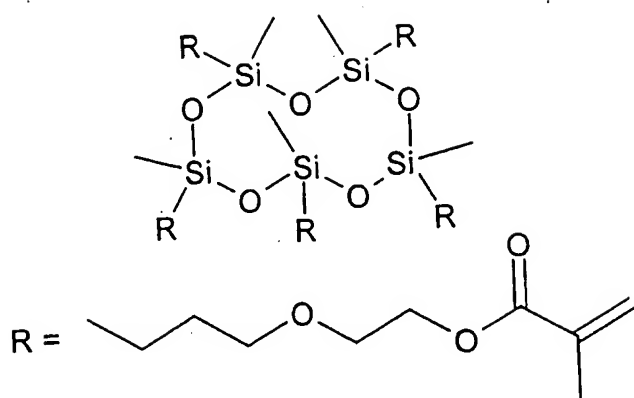
$n = 1$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



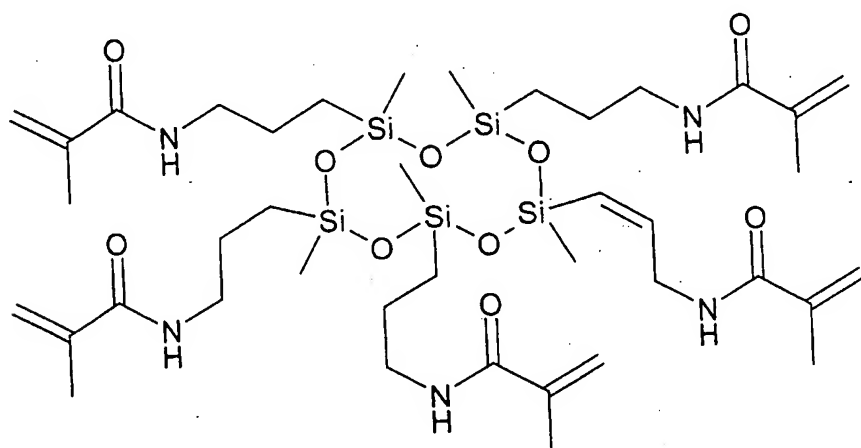
$n = 1$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



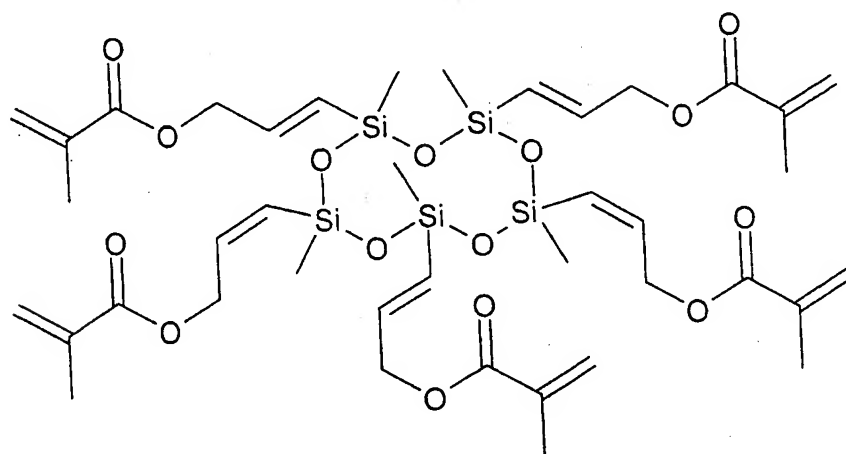
$n = 2$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



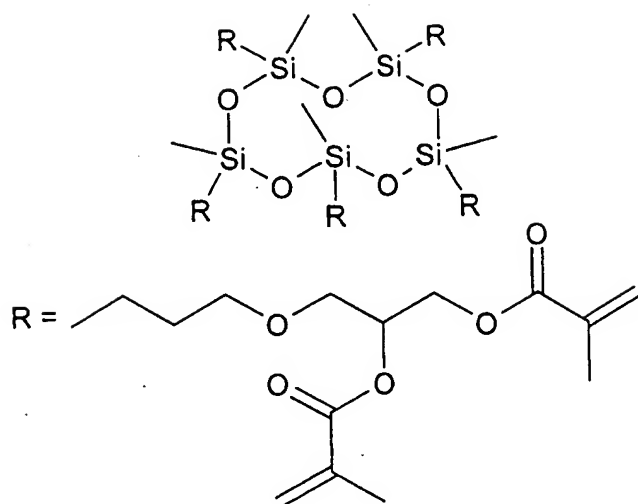
$n = 2$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiyl-diyl, L = Methacryl



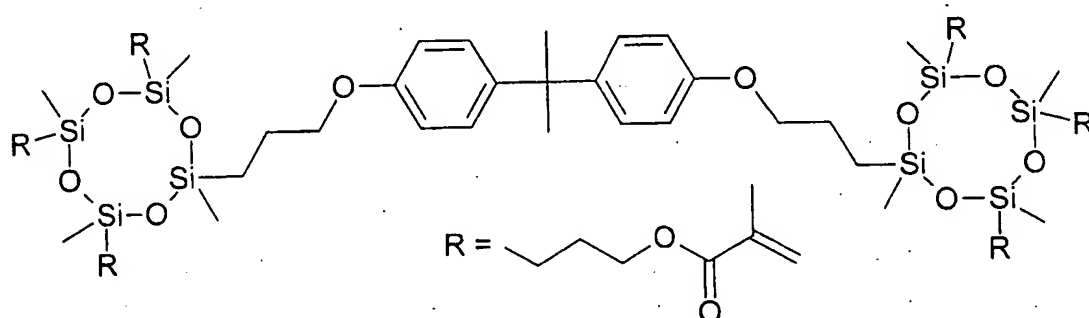
$n = 2$, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



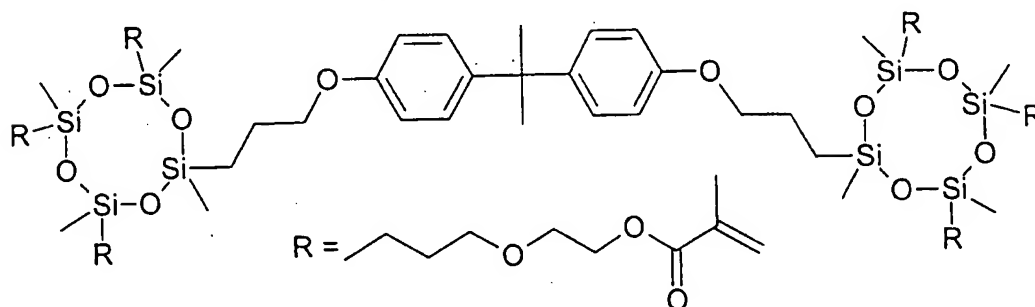
$n = 2$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



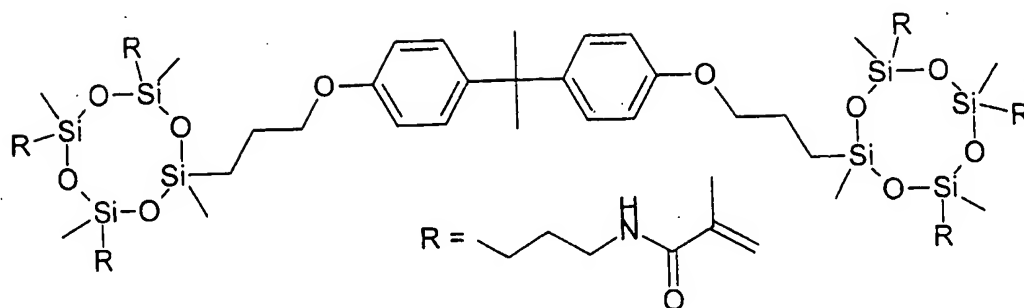
$n = 2$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



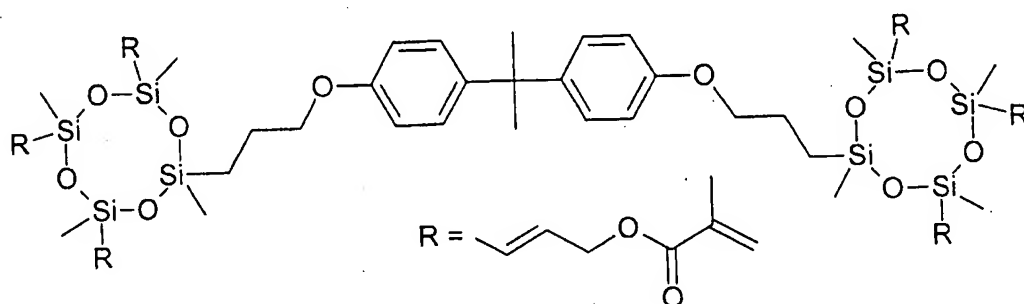
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



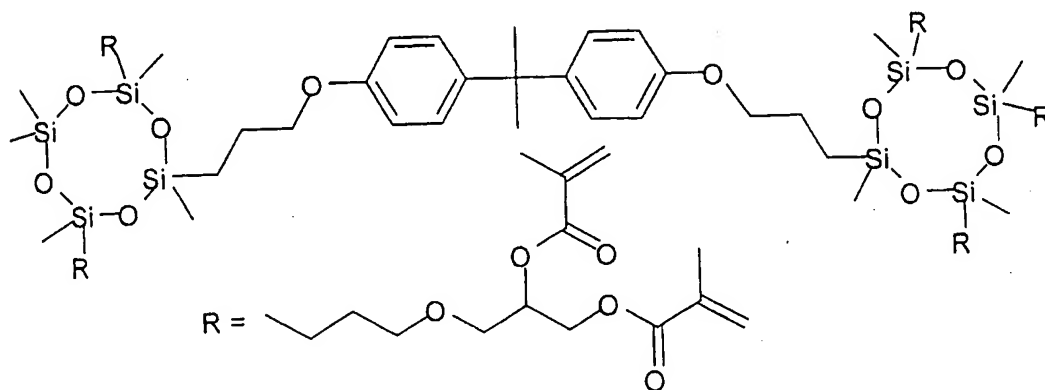
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



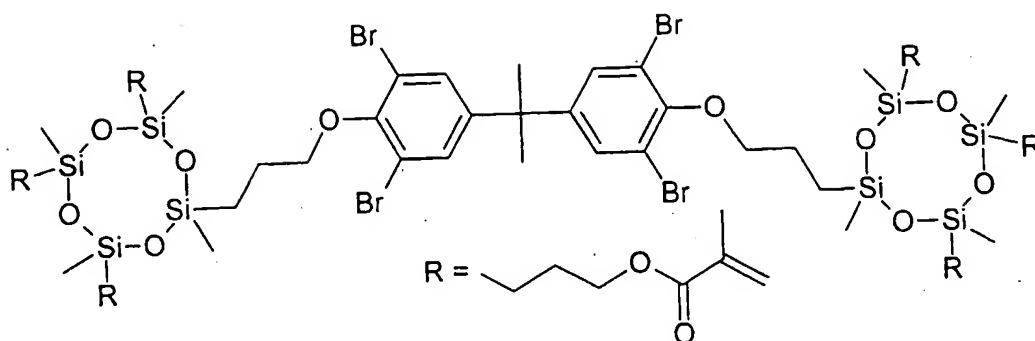
$n = 1$, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



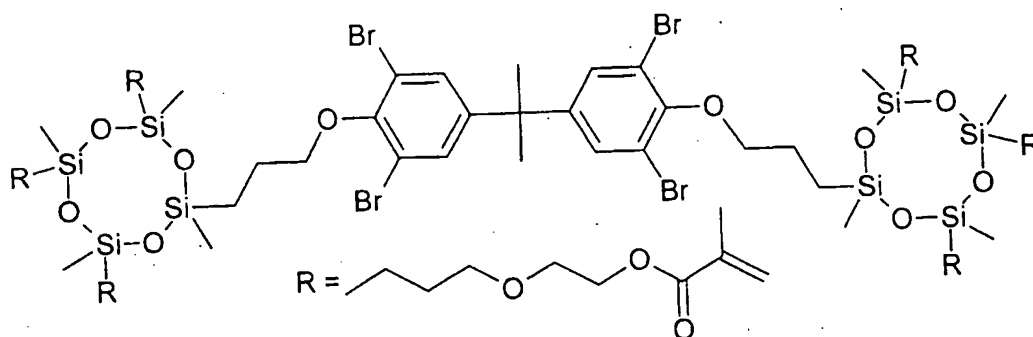
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



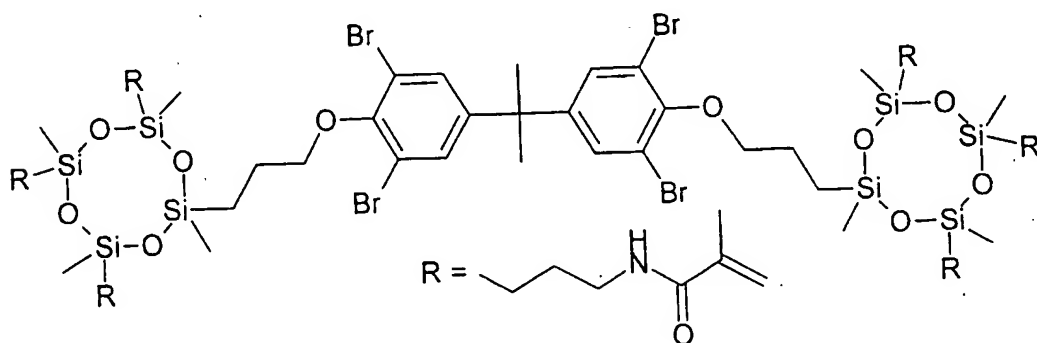
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



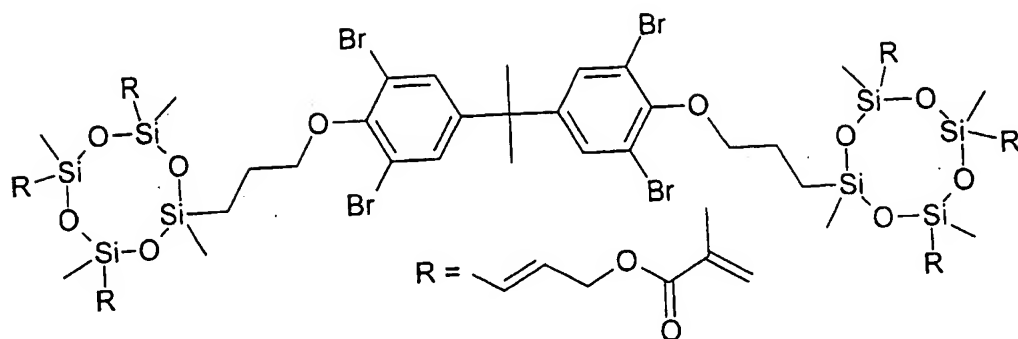
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiy, Q = O, L = Methacryl



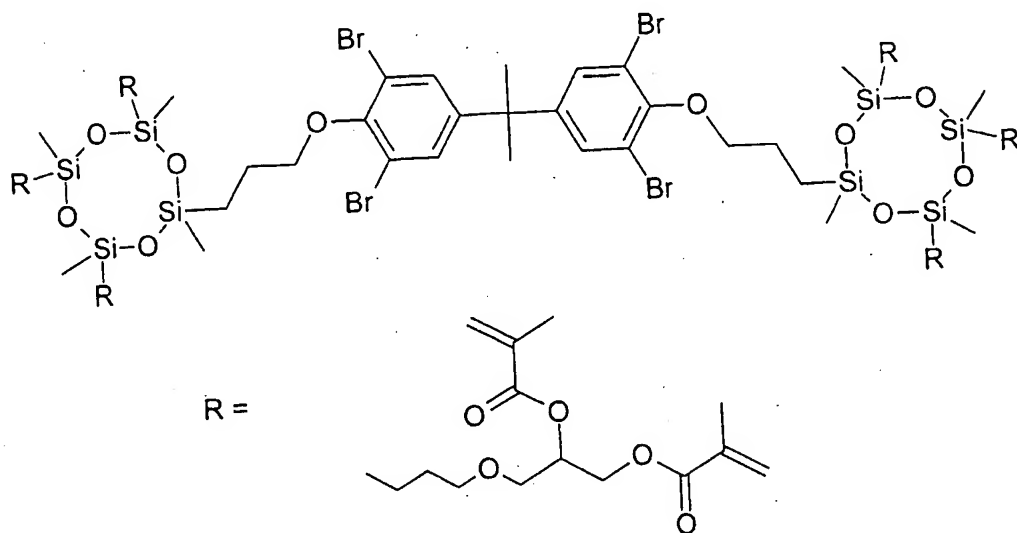
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiy, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



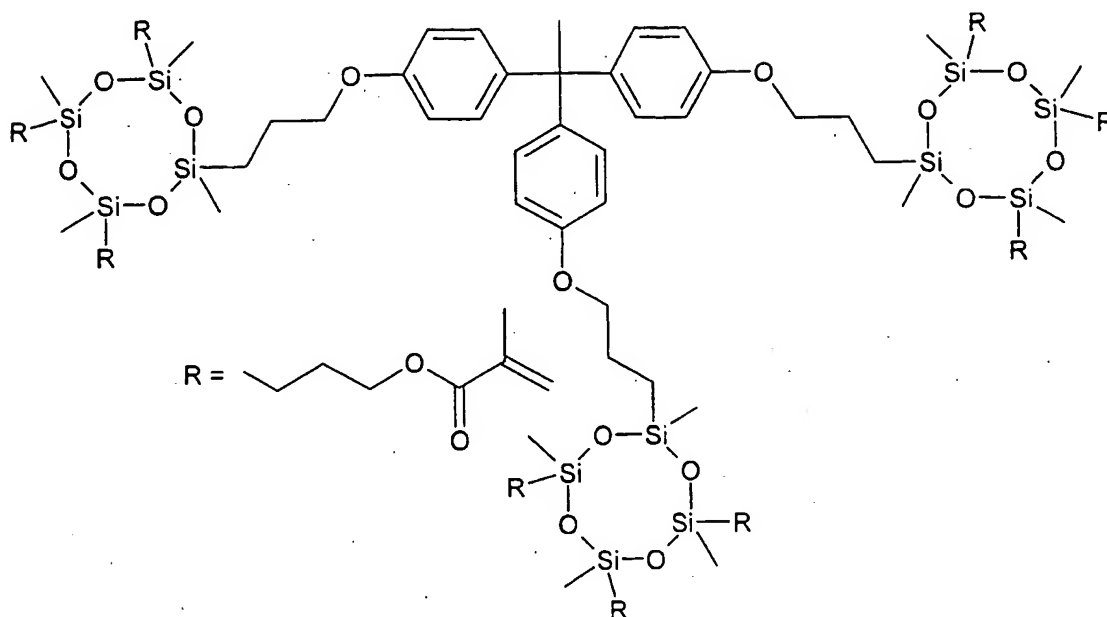
$n = 1$, A = Methyl (an Si) H (an N), B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiy, Q = N, L = Methacryl



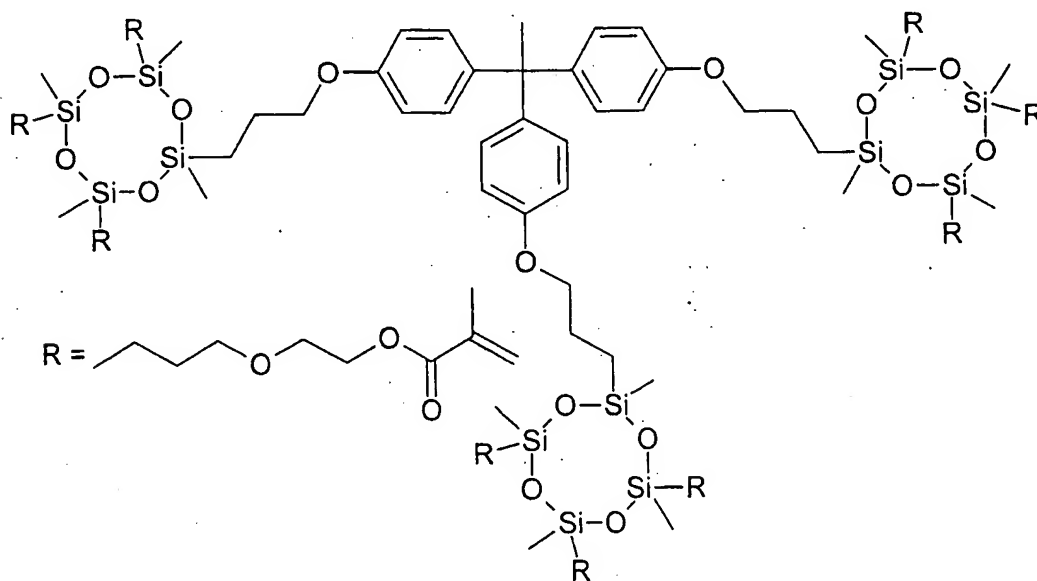
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



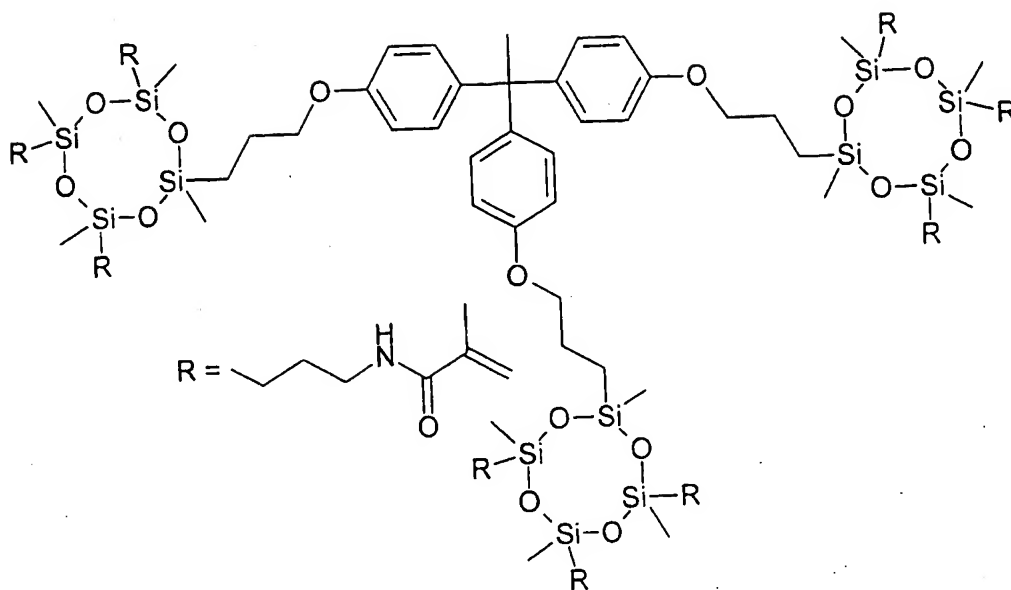
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



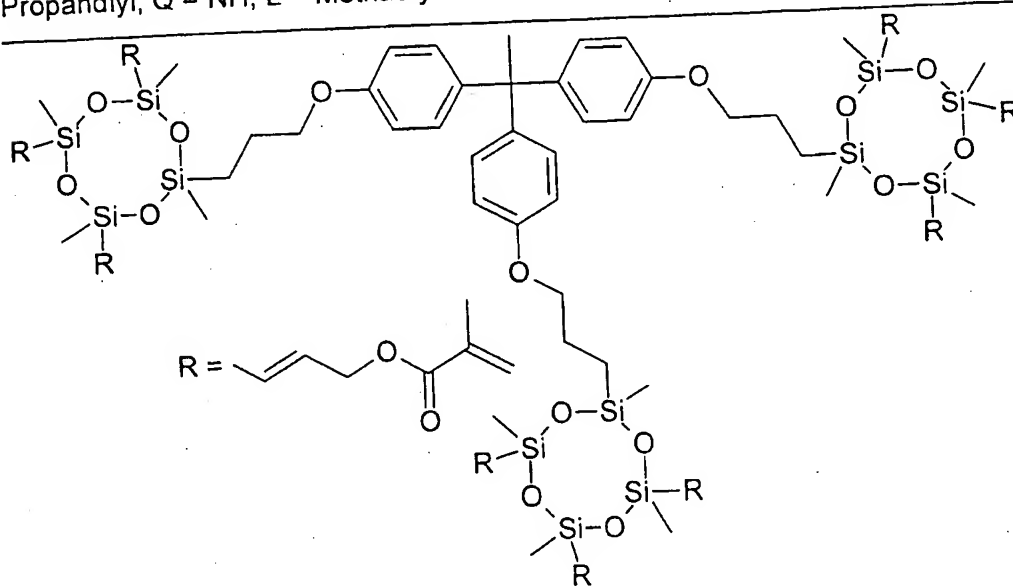
n = 1, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



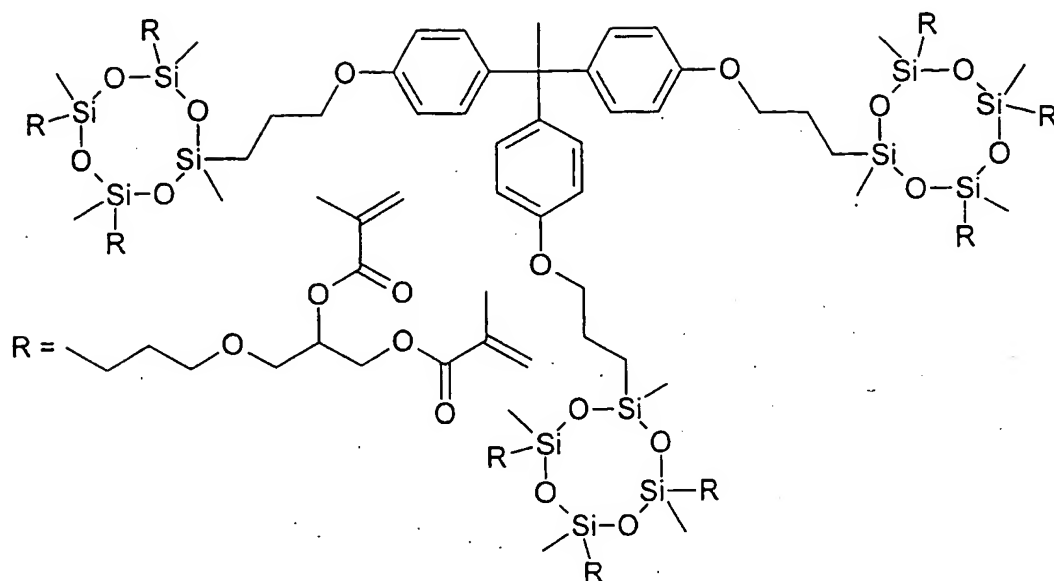
n = 1, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiyl, L = Methacryl



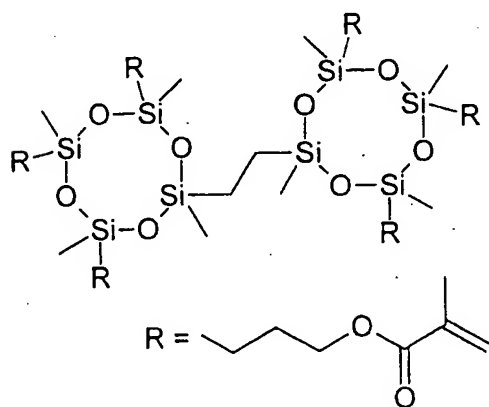
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = NH, L = Methacryl



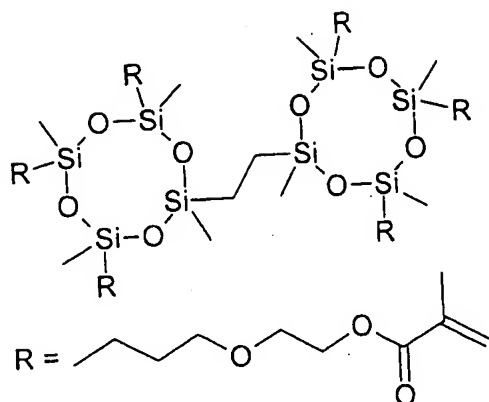
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



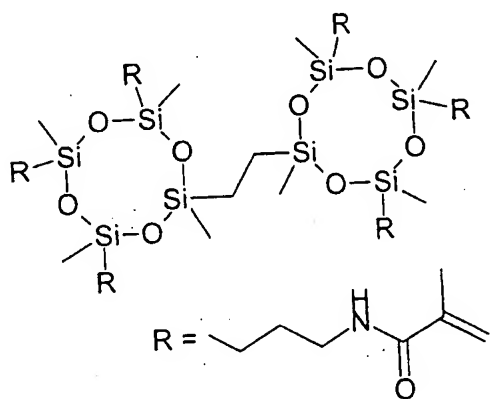
n = 1, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



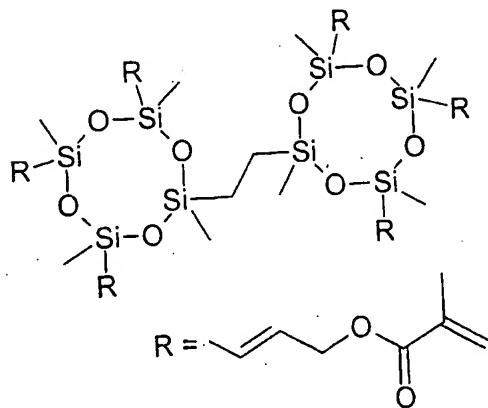
n = 1, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



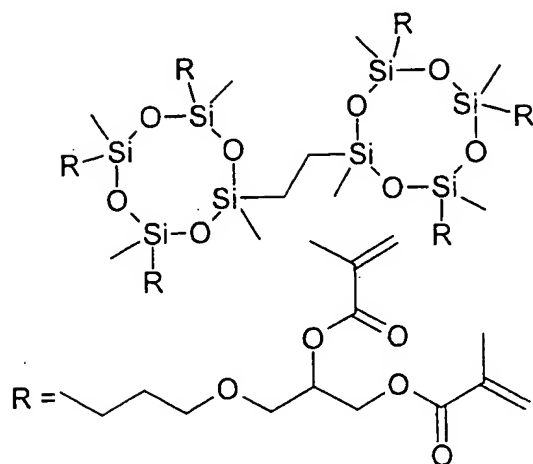
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiyl, L = Methacryl



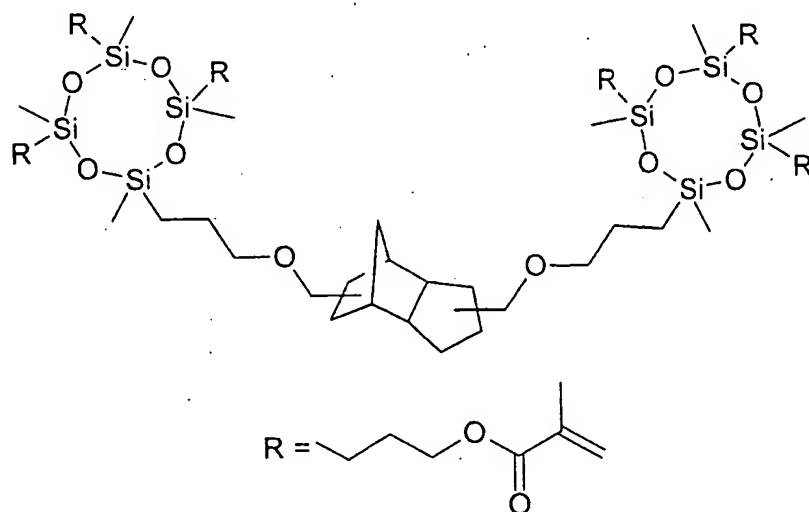
$n = 1$, A = Methyl (an Si) H (an N), B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



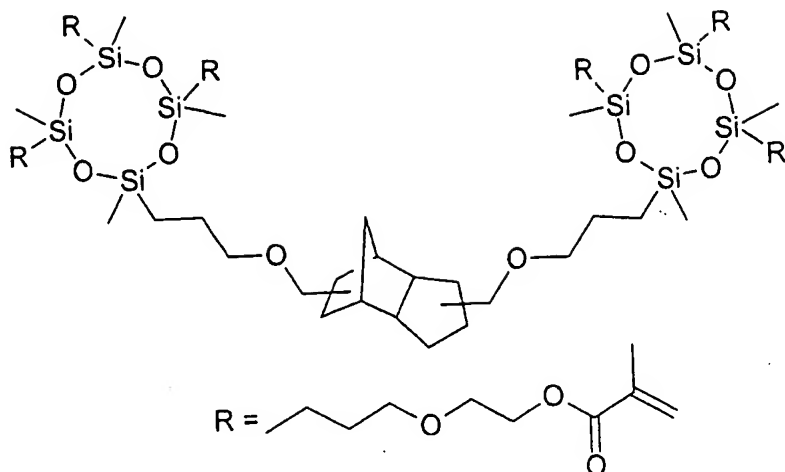
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



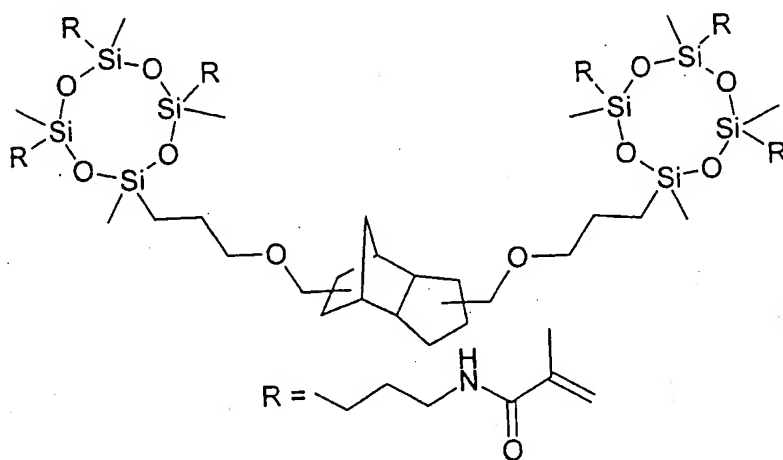
n = 1, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



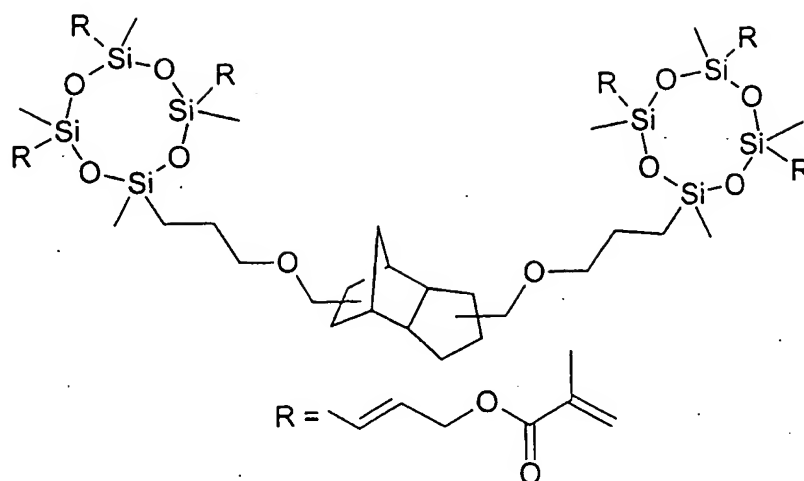
n = 1, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



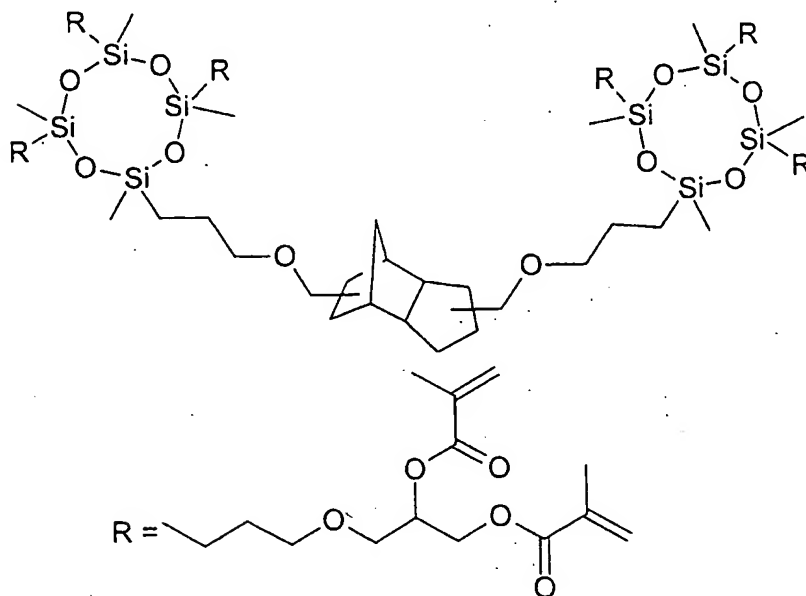
$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiyl-diyl, L = Methacryl



$n = 1$, A = Methyl (an Si) H (an N), B = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



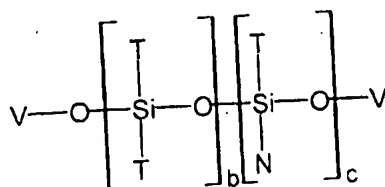
$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl

Besonders bevorzugt sind auch diejenigen Verbindungen die statt Methacryl- ganz oder teilweise Acryl-Gruppen tragen.

Ferner wurde gefunden, daß auch Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II) die oben beschriebene Aufgabe zu lösen vermögen.



5

worin bedeuten:

T = unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₀-Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, C₃-C₁₀-Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, C₆-C₁₂-Aryl, bevorzugt Phenyl, Toly, Xyl, oder C₈-C₁₆-Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl;

10

N = eine polymerisierbare Gruppe R¹-R²-R³;

b = 0 bis 500, bevorzugt 0 bis 100, wobei der Anteil b höchstens 50% der Wiederholungseinheiten (b+c), bevorzugt aber 25% oder weniger betragen darf;

c = 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;

R¹ = C₁-C₁₀-Alk(en)yl, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

R² = O, N-T oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

20

R³ = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Acryl oder Methacryl;

V = SiMe₂T, SiEt₂T, SiMePhT, SiPh₂T.

25

Substanzen gemäß Formel (II) sind bekannt und die Synthese einiger beispielhafter Vertreter ist beispielsweise in B. Marciniel; Appl. Organomet. Chem. (1997), 11, 843-849 beschrieben. Ihre Eignung zur Verwendung in Dentalmassen ist bislang jedoch nicht offenbart worden.

Die funktionalisierten Siloxanmonomere der Formeln (I) und (II) können entweder jeweils alleine, als Mischung miteinander oder unter Zusatz von üblichen Monomeren verwendet werden.

- 5 Co-Monomere sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-
10 Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenyl-ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet
15 werden können auch langkettige Monomere der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-
20 A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans.

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen enthalten folgende Komponenten:

- i) 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 15 Massenteile Monomere gemäß Formel (I),
 - ii) 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 15 Massenteile Monomere gemäß Formel (II),
 - 5 iii) 0 bis 50, bevorzugt 3 bis 10 Massenteile Co-Monomere,
 - iv) 20 bis 90, bevorzugt 70 bis 85 Massenteile Füllstoffe,
 - v) 0,001 – 5, bevorzugt 0,1 bis 2 Massenteile Initiatoren,
 - vi) 0 bis 20 Massenteile Hilfsstoffe,
- mit der Maßgabe, daß entweder Komponente i) und / oder Komponente ii) zu
- 10 mindestens 5 Masseanteilen enthalten sind.

Die Füllstoffe der hier offenbarten Massen (Komponente (iv)) sind in der Regel anorganische Füllstoffe. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren

15 Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z.B. nach US-A-3 971 754) oder ein Teil der Füllkörper besteht aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der

20 Selten-Erdmetalle (z.B. nach EP-A-0 238 025). Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, die anorganischen Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

25 Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung $< 20 \mu\text{m}$ und insbesondere $< 5 \mu\text{m}$ sowie eine obere Korngrenze von 150, vorzugsweise $70 \mu\text{m}$ und insbesondere $25 \mu\text{m}$.

Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von $0,02$ bis $0,06 \mu\text{m}$ und 65 bis 85 Gew.-% Füllkörper mit einer

30 mittleren Korngröße von 1 bis $5 \mu\text{m}$ verwendet.

Als Initiatoren (Komponente (v)) der erfindungsgemäßen Massen werden solche Systeme verwendet, die in einem geeigneten Zeitraum Radikale zu bilden vermögen.

Bei einkomponentigen Massen werden hierfür Photoinitiatoren eingesetzt, die durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht die Polymerisationsreaktion auslösen können.

5 Vertreter solcher Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Lichtpolymerisation durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

10 Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin oder Peroxid/Barbitursäurederivate u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z.B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z.B.
15 Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (vi) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel
20 sein.

Die Herstellung der hier offenbarten Massen erfolgt vorzugsweise so, daß die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht flüssig sind, darin durch Rühren eingelöst werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben
25 werden und durch Kneten gut homogenisiert wird.

Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, daß die wesentlichen Bestandteile des Redox-Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung
30 eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigkeiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

Die polymerisierbaren Massen zeichnen sich durch einen hohen Füllstoffanteil und damit verbundener hoher Festigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

Im folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert:

10

Herstellungsbeispiel

Herstellung von 1,3,5,7 Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)-cyclotetrasiloxan

15

3,6 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan, 38,2 g Allylmethacrylat und 110 ml Toluol werden mit Karstedt-Katalysator (3 - 3,5% Pt, 300 ppm Pt, ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft, bei noch vorhandener Si-H Bande bei etwa 2100 cm^{-1} nachgerührt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel
20 abgezogen.

Ausbeute 46,7 g = 90%.

Anwendungsbeispiele 1 – 6, Vergleichsbeispiel

Herstellung von Dentalmassen mit und ohne Verwendung der Monomere vom Typ (I) und (II)

- 5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalzubereitungen wurde das gemäß dem Herstellungsbeispiel hergestellte Tetrakismethacrylcyclotetrasiloxan verwendet. Für das Vergleichsbeispiel wurde diese Komponente weggelassen.

- 10 In einem 100 ml-Laborknetter wurden die pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und gemäß dem Vergleichsbeispiel, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 beschrieben sind, hergestellt.

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druckfestigkeit sowie Biegefestigkeit und E-Modul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

- 15 Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch 40 Sekunden Bestrahlung der in Formen eingebrachten pastenförmigen Zubereitungen mit dem Lichtgerät Elipar II der Firma ESPE Dental AG, Deutschland.

- 20 Die Prüfkörper wurden nach der Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36°C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

- 25 Durch Bestimmung der Dichten der pastenförmigen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation eintretende Volumenschwund festgestellt.

- 30 Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und gemäß dem Vergleichsbeispiel ermittelten Eigenschaftswerten enthält Tabelle 2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 1: Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und dem Vergleichsbeispiel

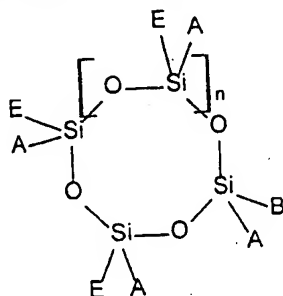
Bestandteil	Anwendungsbeispiel-Nr.						Vergleichsbsp.
	1	2	3	4	5	6	
	Anteile in Gew.-%						
1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)-cyclotetrasiloxan	9,60	5,11	13,40	8,32	16,30	7,80	—
Quarzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert	78,10		80,10	77,30	70,70	30,72	41,30
Strontiumsilikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert		75,30			8,20	47,11	35,01
2,2-Bis-4(3-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat		4,89			4,46		7,55
2,2-Bis-4(2-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat						3,77	
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioldimethacrylat	11,82		6,13	7,30			
Bis-acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-decan		14,27		6,70		10,24	15,73
2,2'-(3-Methoxypropylinitrilo)diethanoldimethacrylat	0,41	0,37	0,30	0,30	0,27	0,29	0,35
1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2,2,1]-heptandion-2,3	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Eigenschaft	Anwendungsbeispiele Nr.						Vergleichsbeispiel
	1	2	3	4	5	6	
Druckfestigkeit / MPa	416	407	437	447	426	398	411
Biegefestigkeit / MPa DIN ISO 4049	97	112	119	104	115	118	117
Elastizitätsmodul / MPa	7348	7150	8731	8121	8713	8050	8120
Volumenschrunpf / % nach der Auftriebsmethode	2,81	3,19	2,73	3,08	2,67	3,27	3,67

Ansprüche

1. Cyclische Siloxanverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I):



(I)

worin bedeuten:

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5;

$A = H$ oder C_1-C_{15} -Alk(en)yl, C_3-C_{15} -Cycloalk(en)yl, C_6-C_{12} -Aryl, C_8-C_{18} -Alkaryl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR_2 und / oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und / oder O(C=O) ersetzt sein können;

$B = E$ oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I enthält, und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen;

$E = A$ oder eine polymerisierbare Gruppe G-Q-L, wobei durchschnittlich bis zu 50% oder weniger der Gruppen E Vertretern von A entsprechen;

$G = C_1-C_{10}$ -Alk(en)ylen;

$Q = O, N-A$ oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

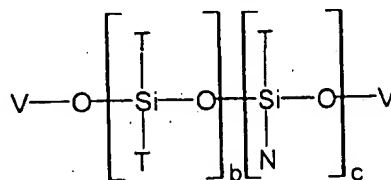
L = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

und mit der Maßgabe, daß in (I) keine annelierten Siloxanringsysteme vorkommen können.

2. Dentalmasse enthaltend

- i) 0 bis 70 Massenteile Monomere gemäß Formel (I),
- ii) 0 bis 70 Massenteile Monomere gemäß Formel (II),
- iii) 0 bis 50 Massenteile Co-Monomere,
- iv) 20 bis 90 Massenteile Füllstoffe,
- v) 0,001 bis 5 Massenteile Initiatoren
- vi) 0 bis 20 Massenteile Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe, daß Komponente i) und / oder Komponente ii) zu mindestens 5 Masseanteilen enthalten sind, und Komponente ii) Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II) sind:



(II)

worin bedeuten:

T = unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₀-Alk(en)yl, C₃-C₁₀-Cycloalk(en)yl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₈-C₁₈-Alkaryl;

N = eine polymerisierbare Gruppe R¹-R²-R³;

b = 0 bis 500, wobei der Anteil b höchstens 50% der Wiederholungseinheiten (b+c) betragen darf;

c = 1 bis 1000;

R¹ = C₁-C₁₀-Alk(en)yl;

R² = O, N-T oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

R^3 = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen;

V = $SiMe_2T$, $SiEt_2T$, $SiMePhT$, $SiPh_2T$.

- 5 3. Dentalmasse nach Anspruch 2, in der die Variablen der Verbindungen (II) wie folgt definiert sind:

T = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Toly, Xyl, Phenylethylenyl;

10 b = 0 bis 100, wobei der Anteil b 25% oder weniger der Wiederholungseinheiten ($b+c$) betragen darf;

c = 1 bis 500;

R^1 = Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

15 R^2 = Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

R^3 = Acryl oder Methacryl;

4. Verwendung einer Dentalmasse nach Anspruch 2 zur Herstellung von polymerisierbaren Füllmaterialien, Befestigungszementen, Inlays, Onlays, Verblendschalen sowie provisorischen Kronen und Brückenmaterialien.

20

5. Verfahren zur Herstellung der Dentalmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (i) bzw. (ii), gegebenenfalls (iii), (iv), (v) und gegebenenfalls (vi) miteinander vermischt.